1

STRUCTURES POREUSES UTILISABLES EN TANT QUE PLAQUES BIPOLAIRES ET PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE TELLES STRUCTURES POREUSES.

5 DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

10

La présente invention a trait à des structures poreuses, pouvant être utilisées notamment en tant que plaques bipolaires ou ensemble plaque bipolaire/électrode dans des dispositifs de pile à combustible.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de telles structures poreuses.

Le domaine général de l'invention peut être 15 défini comme celui des piles à combustible, en particulier des piles à combustible du type à électrolyte polymère solide.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Une pile à combustible est un ensemble comportant généralement une pluralité de 20 cellules élémentaires empilées les unes sur les autres. Dans chacune des cellules élémentaires de la pile combustible, une réaction électrochimique se crée entre deux réactifs qui sont introduits de manière continue 25 dans les cellules élémentaires. Le combustible habituellement utilisé est l'hydrogène ou le méthanol, suivant que l'on se trouve respectivement en présence d'une pile fonctionnant avec des mélanges du type hydrogène/oxygène (pile du type PEMFC) et en présence

5

10

25

30

d'une pile fonctionnant avec des mélanges du type méthanol/oxygène (pile du type DMFC).

Le combustible est amené au contact de l'anode tandis que le comburant, en l'occurrence l'oxygène, est amené au contact de la cathode.

La cathode et l'anode sont séparées par un électrolyte du type membrane échangeuse d'ions.

Au niveau de l'anode, il se produit une réaction d'oxydation du combustible, par exemple l'hydrogène, représentée par l'équation suivante :

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$$

Au niveau de la cathode, il se produit une réaction de réduction de l'oxydant, en général l'oxygène, représentée par l'équation suivante:

15 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

On assiste alors à une réaction électrochimique dont l'énergie créée est convertie en énergie électrique. Des protons H^t circulent de l'anode en direction de la cathode en traversant l'électrolyte.

Des électrons produits à l'anode sont acheminés vers la cathode par un circuit extérieur afin de concourir à la production d'énergie électrique.

Dans un même temps, au niveau de la cathode, on assiste à une production d'eau qui est évacuée de l'ensemble électrode-membrane-électrode.

Dans les piles à combustible de l'art antérieur, plusieurs ensembles électrode-membrane-électrode sont empilés les uns sur les autres, afin d'obtenir une puissance supérieure à celle fournie par un seul de ces ensembles. La jonction et la continuité électrique entre ces ensembles s'effectuent

5

15

25

30

3

généralement à l'aide de plaques conductrices, ces plaques étant également appelées plaques bipolaires.

C'est donc à l'aide de ces plaques bipolaires, que l'on peut joindre la cathode d'un ensemble avec l'anode d'un ensemble adjacent. Ces plaques bipolaires permettent en outre d'assurer les plus grandes conductivités électriques possibles, de manière à éviter les chutes ohmiques préjudiciables au rendement de la pile à combustible.

Les plaques bipolaires doivent également remplir d'autres fonctions que celle d'assurer la jonction électrique.

En effet, on doit par exemple procéder, par l'intermédiaire de ces plaques bipolaires, à l'alimentation continue en réactifs de l'anode d'un premier ensemble, et de la cathode d'un second ensemble adjacent, les plaques bipolaires remplissant, à ce moment là, le rôle de distributeur de réactifs.

De plus, les plaques bipolaires servent 20 aussi à l'évacuation des produits au niveau de la cathode, en intégrant des éléments d'élimination de l'eau en excès.

Les plaques bipolaires peuvent en outre incorporer un échangeur thermique servant à contrer toute surchauffe au sein de l'empilement d'ensembles électrode-membrane-électrode.

Notons enfin qu'une autre fonction de ces plaques bipolaires peut résider dans la tenue mécanique des ensembles électrode-menbrane-électrode, notamment lorsque ces derniers sont empilés les uns sur les autres. Un tel assemblage assure un volume global de la

4

pile de faible épaisseur, ce qui est tout à fait compatible avec les applications prévues, comme par exemple celle concernant un véhicule électrique.

Dans l'art antérieur, il existe différentes 5 configurations de plaques bipolaires, pour réaliser la distribution des réactifs.

On note tout d'abord une configuration selon laquelle des canaux sont usinés sur au moins une face des plaques bipolaires. Ces canaux sont prévus pour assurer une distribution la plus homogène possible des réactifs sur une surface de l'électrode avec laquelle ils sont en contact.

10

15

20

25

Ces canaux sont habituellement organisés de sorte que les réactifs injectés dans ces canaux serpentent sur une grande partie de la surface de l'électrode. Les moyens mis en œuvre pour obtenir un tel résultat sont des tronçons horizontaux espacés par des coudes descendant à 180°. Notons que ces tronçons sont également susceptibles de récupérer et d'évacuer l'eau produite au niveau de la cathode.

Cependant, il a été constaté que cet agencement particulier de moyens ne permettait pas d'obtenir une surface d'échange suffisamment importante pour aboutir à un rendement de conversion électrochimique acceptable en vue d'une application industrielle.

Pour pallier cet inconvénient, une autre configuration a été proposée dans l'art antérieur.

Il s'agit selon cette configuration 30 d'utiliser une mousse métallique à forte porosité à adjoindre aux pièces métalliques dans lesquelles sont

5

pratiqués des usinages, cette mousse métallique permettant d'assurer une bonne distribution réactifs ainsi que l'évacuation des différents produits.

- Néanmoins, le fait d'adjoindre une mousse métallique au niveau de la plaque bipolaire contribue à créer une résistance importante, ce qui entraîne une diminution de la conduction électrique au sein de l'ensemble.
- 10 Même si le problème afférent la conduction électrique peut être partiellement résolu en compressant la mousse métallique, il s'avère en tout état de cause que des problèmes de corrosion persistent, du fait de nature chimique la agressive de l'environnement de ce type de pile à 15 combustible. même en utilisant des revêtements inoxydables, et notamment en raison de la présence de nombreux défauts comme des ruptures de brins au sein de la mousse métallique.
- Ainsi, les structures, utilisées en tant que plaques bipolaires dans l'art antérieur, présentent toutes l'un ou plusieurs inconvénients suivants :
- elles ne permettent pas une distribution efficace des réactifs, du fait d'une surface d'échange 25 insuffisante entre la structure et l'élément à alimenter en fluide;
 - elles engendrent, par le fait qu'elles peuvent être constituées de plusieurs pièces éventuellement en matériaux différents, une résistance de contact et des problèmes de corrosion.

30

6

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est donc de proposer une structure poreuse utilisable notamment pour constituer des plaques bipolaires ainsi que des ensembles plaque bipolaire/électrode, ladite structure remédiant aux inconvénients de l'art antérieur précité.

Le but de l'invention est également de proposer un procédé de fabrication de telles structures poreuses.

10

15

20

25

5

Ainsi, selon un premier objet, la présente invention a trait à une structure poreuse comprenant une matrice poreuse en fibres de carbone, matrice poreuse étant délimitée au niveau d'une au moins de ses faces par une couche étanche en un élément de carbone choisi parmi les fibres de carbone, nanotubes de carbone, le carbone vitreux ou une combinaison de ceux-ci, ladite couche étanche étant liée à la matrice poreuse par des liaisons carbonecarbone.

Une telle structure poreuse présente les avantages suivants :

- du fait qu'elle soit constituée uniquement de carbone, cette structure présente une continuité électrique, une bonne conductivité ainsi qu'une grande inertie chimique, que ne présentent pas les structures poreuses de l'art antérieur;
- du fait que les parties de cette structure (matrice et couche étanche) ne sont plus uniquement liées par liaison mécanique mais par des liaisons carbone-carbone, cette structure, lorsqu'elle

5

10

15

20

25

30

7

sera dédiée à la circulation de fluide, ne connaîtra pas de problème de fuite de fluide; et

- pour les mêmes raisons que mentionnées ci-dessus, lorsqu'elle sera dédiée à conduction électrique, la structure poreuse de l'invention ne présentera pas de chute de potentiel, dans la mesure où la résistance de contact inhérente aux structures de l'art antérieur n'existe plus, fait que les différents éléments constitutifs de structure poreuse de l'invention sont constitués même matériau (le carbone) et sont liés des liaisons carbone-carbone ;

- enfin, le fait de n'utiliser que des éléments de carbone tels qu'explicités ci-dessus pour constituer la structure poreuse permet de limiter l'encombrement et la masse de celle-ci.

Selon un second objet, la présente invention a trait à un procédé de fabrication d'une structure poreuse telle que définie précédemment, ledit procédé comprenant une étape de réalisation de ladite ou desdites couche(s) étanche(s):

- 1) par croissance d'éléments de carbone choisis parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, sur une face ou deux faces opposées d'une matrice en fibres de carbone suivie d'une densification desdits éléments de carbone; et/ou
- 2) par formation de carbone vitreux sur une face ou deux faces opposées d'une matrice en fibres de carbone, lorsque l'élément de carbone est du carbone vitreux.

8

Ainsi, le procédé de l'invention présente les avantages suivants :

- il apporte une simplification dans la conception des zones poreuses, dans la mesure, où contrairement aux procédés de l'art antérieur, de telles zones poreuses ne sont plus conçues par superposition de matériaux de natures différentes;
- permet un contrôle de la porosité des différentes parties constitutives de la zone poreuse ;
- il permet, grâce aux matériaux utilisés tous à base de carbone, d'obtenir une zone présentant une excellente stabilité chimique, électrochimique et thermique;
- il met en œuvre des étapes pouvant être 15 réalisées dans une ligne de production continue.

Enfin, selon un troisième objet, la présente invention a trait à une plaque bipolaire ou un ensemble plaque bipolaire/électrode comprenant une structure poreuse conforme à l'invention.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description non limitative détaillée ci-dessous.

25

5

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1 à 6 sont des vues en coupe de différentes structures poreuses conformes à l'invention.

5

10

20

25

30

9

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Comme mentionné précédemment, l'invention a trait à des structures poreuses pouvant être utilisées en tant que plaque bipolaire et/ou en tant qu'ensemble plaque bipolaire/électrode.

Ainsi, les structures poreuses sont constituées d'une matrice poreuse en fibres de carbone, ladite matrice poreuse étant délimitée au niveau d'une au moins de ses faces par une couche étanche en un élément choisi parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, le carbone vitreux, ladite couche étanche étant liée à la matrice poreuse par des liaisons carbone-carbone.

On précise que, selon l'invention, la 15 structure poreuse présente, de manière générale, globalement une porosité ouverte.

On précise que, par matrice poreuse en fibres de carbone, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, une pièce souple constituée d'un enchevêtrement de fils en fibres de carbone, le degré d'enchevêtrement étant fonction de la porosité souhaitée.

La matrice poreuse est délimitée sur au moins l'une des ses faces par une couche étanche, c'est-à-dire une couche imperméable aux gaz et aux liquides. Cette couche étanche présente particularité d'être réalisée en un élément de carbone choisi parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone vitreux, carbone, le et de ne pas être associée à la matrice poreuse par une liaison mécanique mais par des liaisons carbone-carbone.

5

10

De ce fait, la structure poreuse constitue une pièce ne présentant pas, telle que cela est le cas structures poreuses de des l'art antérieur, résistance de contact, responsable notamment, lorsque les structures poreuses sont utilisées en tant plaque bipolaire, d'une chute de potentiel.

Selon l'utilisation envisagée des structures poreuses de l'invention, celles-ci peuvent se présenter sous différentes configurations.

10 selon Ainsi, un premier mode de réalisation, représentée notamment par la figure 1, la structure poreuse 1 comporte une matrice poreuse 3 en fibres de carbone délimitée au niveau d'une première 5 par une couche étanche 7, présentant caractéristiques précédemment mentionnées et au niveau 15 d'une deuxième face 9 opposée à la première face 5 par une couche poreuse 11 en un élément de carbone choisi parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, ladite couche poreuse 11 étant liée par des liaisons 20 carbone-carbone à la matrice poreuse 3. Il est entendu que la couche poreuse présentera une porosité prédéterminée en fonction de l'usage dédié à cette couche.

Selon un second mode de réalisation, représentée par la figure 2, la structure poreuse 13 25 comporte une matrice poreuse 15 délimitée au niveau d'une première face 17 par une couche étanche 19 et au niveau d'une seconde face 21 opposée à la première face par une autre couche étanche 23, lesdites couches étanches 19, 23 étant telles que définies précédemment. 30

11

Les structures poreuses de l'invention peuvent comprendre également une couche poreuse en un élément de carbone choisi parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, sur le ou les couches étanches susmentionnées et/ou sur une face de la matrice poreuse, telles que cela est notamment représenté sur les figures 3 et 4.

Ainsi, la figure 3 représente une structure poreuse 25 comprenant une matrice poreuse 27, délimitée sur une face 30 par une couche étanche 29 et sur la face opposée 32 par une couche poreuse 31 telle que représentée sur la figure 1, et en plus une autre couche poreuse 33 sur ladite couche étanche 29.

La figure 4, quant à elle, représente une structure poreuse 35 comprenant une matrice poreuse 37 délimitée sur deux faces opposées 40, 42 par deux couches étanches 39, 41 de part et d'autre de ladite matrice poreuse 37, sur lesquelles sont fixées par liaison carbone-carbone deux couches poreuses 43, 45.

On note que, selon l'un quelconque des modes de réalisation, les structures poreuses peuvent comprendre une couche active (référencée respectivement 12 sur les figures 1, 5 et 6) déposée sur les couches poreuses susmentionnées.

25

5

10

15

Il est entendu que les différentes structures simples décrites ci-dessus peuvent être associées pour fournir des structures plus complexes.

Ainsi, la figure 5 correspond à une 30 structure poreuse complexe résultant de l'association

par leurs couches étanches 7 de deux structures poreuses 13 telles que représentés sur la figure 1.

La figure 6 correspond à une structure 5 poreuse complexe résultant de l'association par leurs couches étanches (7, 19, 23) d'une structure poreuse 13 conforme à la figure 2 avec deux structures poreuses 1 conformes à la figure 1.

Les structures poreuses de l'invention peuvent être utilisées en tant que plaque bipolaire et/ou en tant qu'ensemble plaque bipolaire/électrode. Les structures poreuses de l'invention peuvent être également utilisées dans des échangeurs thermiques.

15

20

25

30

On rappellera qu'une plaque bipolaire est une pièce assurant la séparation physique entre deux électrodes de polarité opposée de deux cellules de pile adjacente, tout en assurant la continuité électrique. Une plaque bipolaire peut assurer, en plus de son rôle de séparation, un rôle dans la distribution des réactifs adéquats (à savoir combustible ou comburant) aux électrodes susmentionnées.

Un ensemble plaque bipolaire/électrode est un ensemble résultant de l'association d'une plaque bipolaire telle que définie précédemment avec au moins une partie d'une électrode, c'est-à-dire la zone de diffusion des réactifs (pouvant correspondre aux couches poreuses précédemment mentionnées) et éventuellement la zone active (pouvant correspondre à la couche active susmentionnée). On précise que, par couche active, on entend selon l'invention une couche

WO 2005/013398

13

PCT/FR2004/050362

comprenant au moins un catalyseur apte à catalyser la réaction électrochimique adéquate à l'électrode concernée.

Ainsi, en particulier les structures 5 poreuses représentées sur les figures 1, 4, 5 et 6 peuvent être utilisées en tant que plaques bipolaire et/ou ensemble électrode/plaque bipolaire.

Ainsi, la structure représentée sur figure 1 peut correspondre à un ensemble électrode/plaque bipolaire situé en fin d'empilement, 10 lorsque ledit ensemble est destiné à être incorporé dans une pile constituée d'un empilement de cellules élémentaires. Dans ce cas, la couche étanche 7 et la matrice poreuse 3 correspondent à une demi-plaque, dans la mesure où elle ne repose que sur une électrode et la 15 couche poreuse 11 correspond à la zone de diffusion des réactifs de l'électrode et la couche catalytique 12 correspond à la zone active de l'électrode.

La structure représentée sur la figure 4 20 peut correspondre à une plaque bipolaire comprenant un circuit de refroidissement, dans laquelle :

- la matrice poreuse 37 correspond à la zone de circulation du liquide de refroidissement ;
- les couches poreuses 43, 45 correspondent 25 aux zones de distribution des réactifs ;
 - les couches étanches 39, 41 assurent une séparation entre la zone de circulation du liquide de refroidissement et les zones de distribution des réactifs.
- 30 La structure poreuse représentée sur la figure 5 peut correspondre à un ensemble

WO 2005/013398

10

électrode/plaque bipolaire ne comprenant pas de circuit de refroidissement, dans lequel :

- les matrices poreuses 3 correspondent à la zone de distribution des réactifs ;
- 5 les couches poreuses 11 correspondent à la zone de diffusion des électrodes appartenant à deux cellules adjacentes ;
 - les couches actives 12 correspondent à la zone active des électrodes appartenant à deux cellules adjacentes;
 - les couches étanches 7 assurant la séparation entre les deux zones de distribution des réactifs.
- La structure représentée sur la figure 6 peut correspondre à un ensemble électrode/plaque bipolaire comprenant un circuit de refroidissement, dans lequel:
- la matrice poreuse 15 correspond à la 20 zone de circulation du liquide de refroidissement et les matrices poreuses 3 correspondent aux deux zones de distribution des réactifs;
- les couches poreuses 11 correspondent aux zones de diffusion des électrodes appartenant à deux cellules adjacentes ;
 - les couches actives 12 correspondent à la zone active des électrodes appartenant à deux cellules adjacentes ;
- les couches étanches 7, 19, 23 assurant 30 la séparation entre la zone de circulation du liquide

15

de refroidissement et les deux zones de distribution des réactifs.

La structure représentée par la figure 2 5 peut correspondre à une plaque bipolaire dans laquelle:

- la matrice poreuse 15 correspond à une zone de circulation d'un fluide de refroidissement ;
- les couches étanches 19 et 23 peuvent 10 assurer la séparation entre deux électrodes de deux cellules de pile adjacentes.

Enfin, la structure représentée par la figure 3 peut correspondre à un ensemble 15 électrode/plaque bipolaire dépourvu de circuit de refroidissement dans lequel :

- la matrice poreuse 27 et la couche poreuse 31 correspondent à une zone de distribution de réactifs ;
- 20 la couche poreuse 33 correspond à une zone de distribution de réactifs distincte de la zone de distribution précédemment mentionnée;
 - la couche étanche 29 assure la séparation entre les deux zones de distribution susmentionnées.

25

30

Pour les différents cas de figure explicités ci-dessus, il est entendu que la porosité, au sein d'une même couche poreuse peut être variable, selon l'usage de cette couche poreuse. La porosité entre deux couches poreuses distinctes peut être également différente selon que ces couches poreuses

16

sont dédiées à la distribution de gaz (tel que O_2) et à la distribution de liquide (tel que le méthanol).

Comme mentionné précédemment, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une telle structure poreuse telle que définie précédemment, ledit procédé comprenant une étape de réalisation de ladite desdites couche(s) étanche(s) par croissance d'éléments de carbone sur une face ou deux faces opposées d'une matrice en fibres de carbone suivie d'une densification desdits éléments de carbone (lorsque ces éléments de carbone sont des fibres de carbone ou des nanotubes de carbone), ou par formation de carbone vitreux.

15

20

25

10

5

Selon l'invention, on précise que l'on entend par matrice en fibres de carbone une pièce résultant de l'enchevêtrement de fibres de carbone, l'enchevêtrement étant plus ou moins dense selon la porosité souhaitée.

Les matrices en fibres de carbone peuvent être disponibles dans le commerce ou peuvent être préparées préalablement par exemple par aiguilletage de carbone. On fibres de précise que la technique d'aiguilletage consiste à enchevêtrer mécaniquement dans les trois directions de l'espace des fibres d'un voile, à l'aide d'une aiguilleteuse, l'enchevêtrement pouvant être réglé en fonction de la porosité recherchée.

5

10

15

20

25

17

Étanches consiste à réaliser ces couches étanches, de manière à ce qu'elles soient ancrées, en tout ou partie dans la matrice en fibres de carbone, plus précisément dans les pores constitutifs de cette matrice en fibres de carbone par le biais de liaison carbone-carbone. L'on obtient ainsi une zone poreuse (constituée par la structure de la matrice en fibres de carbone) délimitée sur au moins une de ses faces par une couche étanche, qui interpénètre les pores de ladite matrice, la pièce résultante étant ainsi une pièce « monobloc », c'est-à-dire une pièce ne résultant pas de l'adjonction de plusieurs pièces réunies, par exemple, par soudage et ne présentant pas les inconvénients inhérents à ce type de pièces, tel que cela a été mentionné plus haut.

Ainsi, une telle couche étanche peut être obtenue par croissance d'éléments de carbone sur au moins une des faces d'une matrice en fibres de carbone suivie d'une densification desdits éléments de carbone, lorsque les éléments de carbone sont des fibres de carbone, des nanotubes de carbone. Une telle couche étanche peut être obtenue également par formation de carbone vitreux sur au moins une des faces d'une matrice en fibres de carbone. Il est envisageable également d'associer à la fois la croissance d'éléments de carbone et la formation de carbone vitreux, lorsque la couche étanche comprend à la fois des éléments de carbone, tels que des fibres de carbone ou des nanotubes de carbone et à la fois du carbone vitreux.

30 Lorsque les éléments de carbone sont des fibres de carbone, l'étape de croissance desdites

5

20

25

30

fibres de carbone peut consister à pyroliser des fibres précurseurs des fibres de carbones, lesdites fibres pouvant être des fibres polymères telles que des fibres de polyacrylonitrile (PAN), des fibres obtenus à partir de brai, l'étape de pyrolyse étant précédée des étapes suivantes :

- une étape d'imprégnation de la face adéquate de la matrice en fibres de carbone par des monomères adéquats ou du brai de pétrole ;
- dans le cas où les fibres précurseurs sont des fibres polymères, une étape de polymérisation desdits monomères suivi d'un filage, pour obtenir les fibres polymères adéquats;
- dans le cas où les fibres précurseurs 15 sont des fibres de brai, une étape de filage de manière à obtenir des fibres de brai.

Il est entendu que le filage se fera de manière à obtenir une réseau de fibres suffisamment enchevêtrées afin, qu'à l'issue de la pyrolyse, la couche résultante soit une couche étanche.

L'étape de croissance des nanotubes de carbone peut s'effectuer sur la matrice en fibres de carbone selon un procédé tel que celui décrit dans FR 2 844 510. Ce procédé comprend notamment les étapes suivantes :

étape d'imprégnation - une de la adéquate de matrice par la une solution aqueuse comprenant un ou plusieurs sels de métallique de croissance de nanotubes de carbone, tels que des sels de Co, Ni ou Fe sous forme de nitrates, d'acétates ;

19

- une étape de décomposition en oxyde(s) du ou desdits sels par traitement thermique, par exemple en portant la matrice imprégnée à une température comprise entre 100°C et 250°C;

5 - une étape de réduction du ou des oxyde(s) formés, par exemple, en introduisant la matrice dans un four sous atmosphère réductrice;

- une étape de synthèse des nanotubes de carbone en amenant la matrice en contact avec un précurseur gazeux de carbone dans un four chauffé à une température permettant la formation de carbone par décomposition (craquage) du précurseur gazeux.

10

15

25

Le précurseur gazeux peut être un hydrocarbure aromatique ou non aromatique. On utilise, par exemple, de l'acétylène, de l'éthylène, du propylène ou du méthane. La température du nécessaire au craquage peut s'échelonner de 450°C à 1200°C.

La structure obtenue (que la couche étanche 20 soit en fibres de carbone ou en nanotubes de carbone) est ensuite densifiée par voie liquide ou par infiltration chimique en phase vapeur, tel que cela est décrit dans le document FR 2 844 510.

L'étape de formation du carbone vitreux peut être réalisée par imprégnation de la matrice en fibres de carbone sur la face adéquate par une résine furanique ou phénolique suivi d'une étape de pyrolyse.

Lorsque la structure poreuse de l'invention comporte une ou plusieurs couches poreuses délimitant 30 la matrice en tissu ou déposée(s) sur les couches étanches, la ou lesdites couches poreuses peuvent être

20

obtenir par croissance d'éléments de carbone, telles que les fibres de carbone et les nanotubes de carbone, la croissance étant réglée de manière à obtenir à l'issue de cette croissance une couche présentant la porosité souhaitée.

Lorsque la structure poreuse comporte également une couche active à base de catalyseur, cette dernière peut être obtenue par des techniques classiquement employées dans la fabrication des couches actives, telles que l'enduction ou la pulvérisation par des suspensions comprenant le catalyseur adéquat. telles suspensions peuvent être une suspension de carbone platiné.

15 Ainsi, grâce à leurs caractéristiques susmentionnées, les structures poreuses de l'invention grâce à la présence de différentes zones à porosité déterminée, trouvent leurs applications dans le domaine des piles à combustible de type PEMFC ou **DMFC** 20 fonctionnant basse à température et des piles fonctionnant à température intermédiaire (tels que les piles à acide phosphorique fonctionnant à 250°C) tant que plaques bipolaires mais également dans domaine des échangeurs thermiques.

5

10

5

10

21

REVENDICATIONS

1. Structure poreuse comprenant une matrice poreuse (3, 15, 27, 37) en fibres de carbone, ladite matrice poreuse étant délimitée au niveau d'une au moins de ses faces (5, 17, 21, 30, 40, 42) par une couche étanche (7, 19, 23, 29, 39, 41) en un élément de carbone choisi parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, le carbone vitreux ou des combinaisons de ceux-ci, ladite couche étanche étant liée à la matrice poreuse par des liaisons carbone-carbone.

- 2. Structure poreuse selon la revendication laquelle ladite matrice poreuse (3) délimitée au niveau d'une première face (5) par une 15 étanche couche (7), telle que définie dans la revendication 1 et au niveau d'une deuxième face (9) opposée à la première face (5) par une couche poreuse (11) en un élément de carbone choisi parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, ladite couche 20 poreuse étant liée par des liaisons carbone-carbone à la matrice poreuse.
- 3. Structure poreuse selon la revendication
 25 1, dans laquelle ladite matrice poreuse (15) est
 délimitée au niveau d'une première face (17) par une
 couche étanche (19) et au niveau d'une seconde face
 (21) opposée à la première face (17) par une autre
 couche étanche (23), lesdites couches étanches étant
 30 telles que définies dans la revendication 1.

5

22

- 4. Structure poreuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant, en outre, une couche poreuse (31, 33, 43, 45) en un élément de carbone choisi parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, sur le ou lesdites couches étanches (29, 39, 41) et/ou sur une face (32) de la matrice poreuse (27).
- 5. Structure poreuse selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une couche active (12) sur ladite ou lesdites couches poreuses (11).
- 6. Plaque bipolaire ou ensemble plaque 15 bipolaire-électrode comprenant une structure poreuse telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- 7. Procédé de fabrication d'une structure 20 poreuse telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit procédé comprend une étape de réalisation de ladite ou desdites couche(s) étanche(s):
- 1) par croissance d'éléments de carbone 25 choisis parmi les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, sur une face ou deux faces opposées d'une matrice en fibres de carbone suivie d'une densification desdits éléments de carbone; et/ou
- 2) par formation de carbone vitreux sur une 30 face ou deux faces opposées d'une matrice en fibres de

23

carbone, lorsque l'élément de carbone est du carbone vitreux.

8. Procédé de fabrication selon la revendication 7, comprenant une étape de préparation de ladite matrice en fibres de carbone par aiguilletage de fibres de carbone.













